

Title	液体遷移金属の磁性について(「液体金属の構造と物性」,物性研研究会報告)
Author(s)	安達, 健五
Citation	物性研究 (1970), 15(2): 120-128
Issue Date	1970-11-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/88170
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

(1969). 1509.

4) J.E.Enderby and C.J.Simmons: *Phil.Mag.*, 20(1969). 125.

5) N.F.Mott and R.S.Allgaier: *Phys.Status Solidi*, 21
(1967). 343.

6) W.Schaich and N.W.Ashcroft: *Phys.Letters*, 31A(1970),
174.

7) 下地光雄: 金属学会会報, 10 (1970) No.10.

8) R.S.Allgaier: *Phys.Rev.*, 185 (1965). 227.

9) T.Emi and M.Shimoji: *Acta Met.*, 16 (1968). 1093.

10) N.F.Mott: p.130 in reference 4).

液体遷移金属の磁性について

名大工 安達健五

§ 1. はじめに

Liquid normal metal の構造とその電子論的解釈は, Hg などまだ未解決な問題は残されているものの, Edward, Ziman 等によって一応成功の一段階を踏んだものと認められる。これらの液体金属の電子論の発展を促した一因は, 擬ポテンシャルの適用によるものと考えられる。一方, 金属元素の約 1/3 を占める遷移金属に関しては, その融点が高いということもあり実験データが非常に不足しているが, 幾つかの 3d 遷移金属やその合金について帯磁率や密度, 粘性測定, そして中性子回折の実験も行われ始めている。しかしながら今後実験データが或る程度出揃ったにしても, 遷移金属には擬ポテンシャルが使えないので, 液体遷移金属の物性の電子論的解明には何らかの新しい方法が望まれる。

固体遷移金属のバンド理論の歴史をさかのぼると, 液体に対しても tight binding の方法に頼るのが最も容易な行き方であろう。この様な観点から Cyrot-Lackmann¹⁾ は液体遷移金属に対して tight binding 法によっ

て液体論の手法を用いて多体相関を考慮し、エネルギー状態密度曲線の公式化を行った。結果として、用いた model が単純すぎた事にもよるが固体のそれとの関連が明らかにされて居らず、また回折実験から得られる2体の動径分布関数のみでは不十分で、3体以上の相関の重要性を強調している様に思われる。

こゝで我々はもっと現実的な観点から、数少い実験データを拠り所として、実験結果を説明するためには液体遷移金属に対してどの様なエネルギーバンド構造が期待されるか、また液体遷移金属は強磁性になり得るかなどの問題について定性的な私見を述べ今後に残された問題点などを指摘する。

§ 2. 液体遷移金属合金の融点における帯磁率の変化

液体遷移金属合金の帯磁率は初めに中川によって測定された²⁾。この結果は液体遷移金属のバンド構造を考える上で重要な意味を持つているものと見做される。中川はこれらの実験データを局在電子模型の分子磁場近似にもとづく Curie-Weiss の法則によって整理した。我々はこゝではこの結果をバンド磁性の立場から再検討をおこなう。

第1図(上)に融点における液体と固体の帯磁率の変化量 $\chi_l - \chi_s$ と3d遷移金属の電子数 n (d^n) との関係を示す。点は多少バラついているけれども、固体 fcc と固体 bcc の二つの曲線にわけることが出来る。fcc に対しては Ni ($n=10$), Co (9) および $\delta M_n(7)$ の附近で $\chi_l - \chi_s$ が零になりその符号を変えているように見える。bcc に対しては点の数は少いが $\delta Fe(8)$ の負の値から n の減少にともない可成り急に正の方向に移り変っているように見える。第1図(下)に液体と固体の帯磁率のキュリー-ワイス定数 ($\chi^{-1} = (T - \theta_p)/C$) の比 C_l/C_s と n (6~10) の関係が示される。この場合も fcc と bcc の2曲線にわけて見ることが出来る。fcc-曲線にわけて見ることが出来る。fcc-曲線に対しては $8 < n < 10$ で $\chi_s^{-1}(T) \cdot \chi_l^{-1}(T)$ 共に温度に対して直線的で特に $9 < n < 10$ では $C_l/C_s = 1$ である。一方 $n \leq 8$ では、 $\chi_l \cdot \chi_s$ 共に平坦でパウリの常磁性的である。したがってこの様な χ に対しては C_l/C_s の値を云々することは適切ではない。他方 bcc に対しては C_l/C_s は n の減少に対して急な上昇を示しているが、これは融点

以上で χ_f が平らになる（パウリの常磁性的）のでこの場合も C_l/C_s の適用はあまり意味がない。

以上の実験事実を統一的に解釈するために、まず固体のエネルギーバンド（特に状態密度）と帯磁率の関係をしらべよう。3d 遷移金属の状態密度曲線は、その合金系の電子比熱の測定や実験のバンド計算によって或程度知られている。fcc と bcc に対するその概略図が第2図上下に示される。合金にしたとき rigid band の仮定は厳密にはなり立たないことを注意すべきであるが*），特徴的なことは fcc に対しては $n=8$ (γ -Fe), bcc に対しては $n=6$ (Cr) のところに比較的深い谷があることである。また強磁性体の Co, Ni (fcc) と Fe (bcc) のフェルミエネルギーは高い状態密度に位置していることは明らかである。

液体遷移金属のエネルギーバンド特にその状態密度曲線はまだ知られていないけれども後に述べるような理由によって、融点直上では固体の性質を残しているものと考えられる。つまり液体の状態密度曲線は固体のそれが幾分ならされたもので曲線の山は低くなり谷は浅くなるものと仮定して第2図の点線で書いたような曲線になるものとする。（固体の状態密度曲線から液体のそれを求める分布関数を求めることが重要な課題である。）

さてエネルギーバンドから生ずる常磁性帯磁率は高温に於てつぎの式で書かれる。

$$\chi(T) = \frac{\chi_p(T)}{1 - JD(E_F)} \quad (1)$$

$$\chi_p(T) = 2\mu_B^2 D(E_F) \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{d^2 \ln D(E)}{dE^2} \Big|_{E=E_F} + \dots \right\} \quad (2)$$

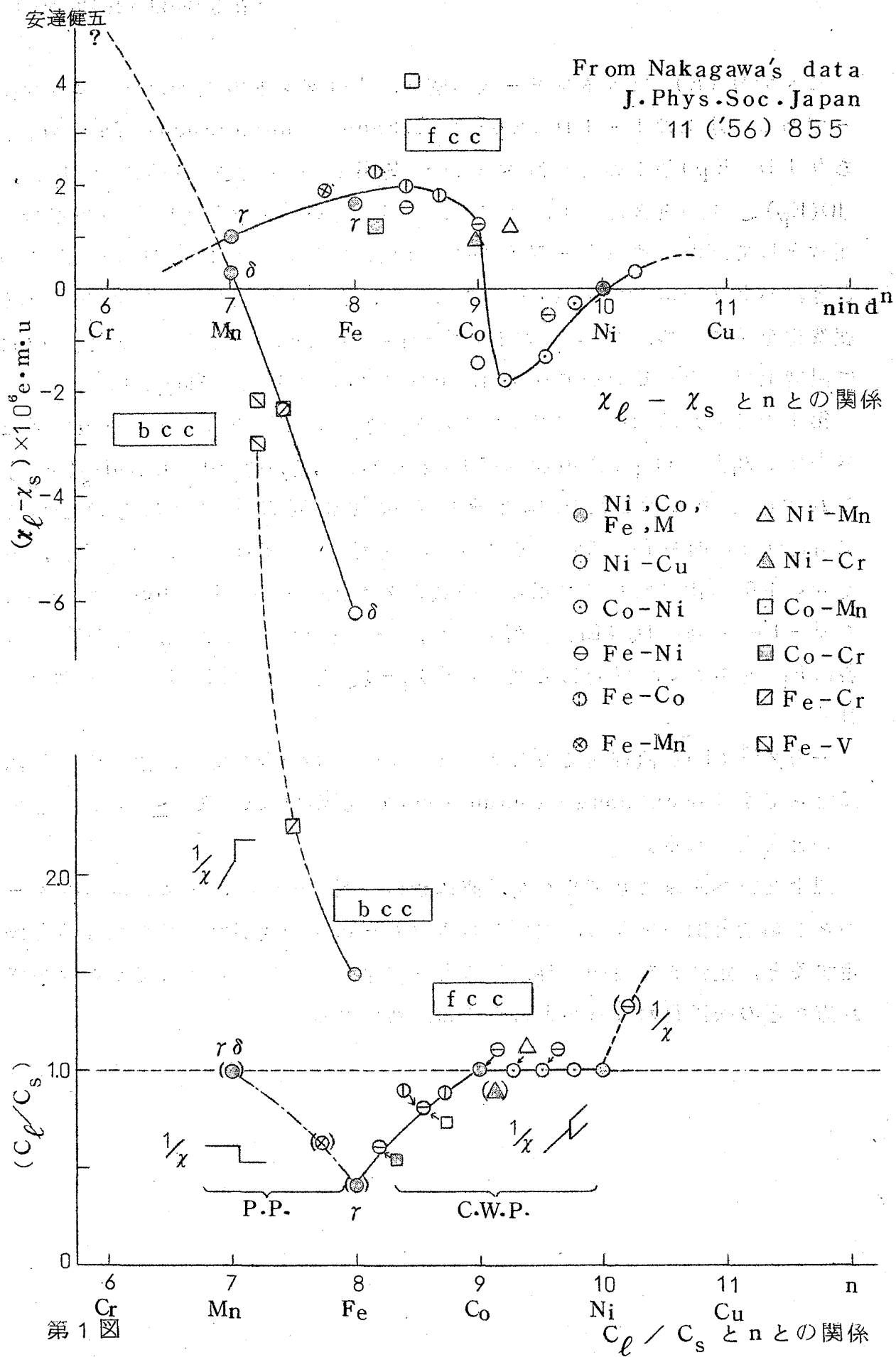
*) 註 Cu と遷移金属合金の χ_f ・ χ_s に関する実験結果 (Y. Nakagawa, J. phys. Soc. Japan 14 (1959) 1372) については以下の議論は適用出来ない。これは銅合金では rigid band 的な考え方はなり立たないことを示しているものと見做される。

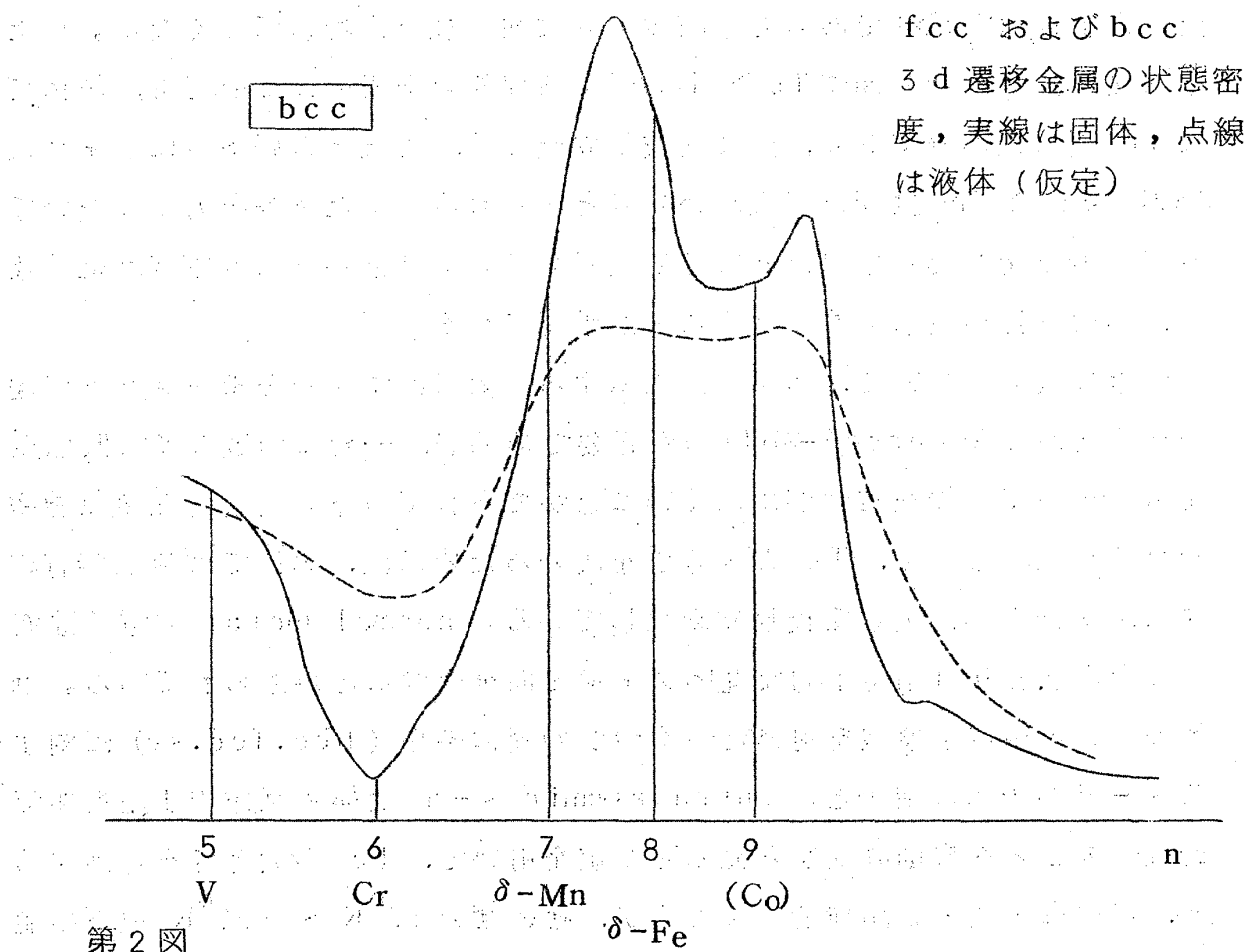
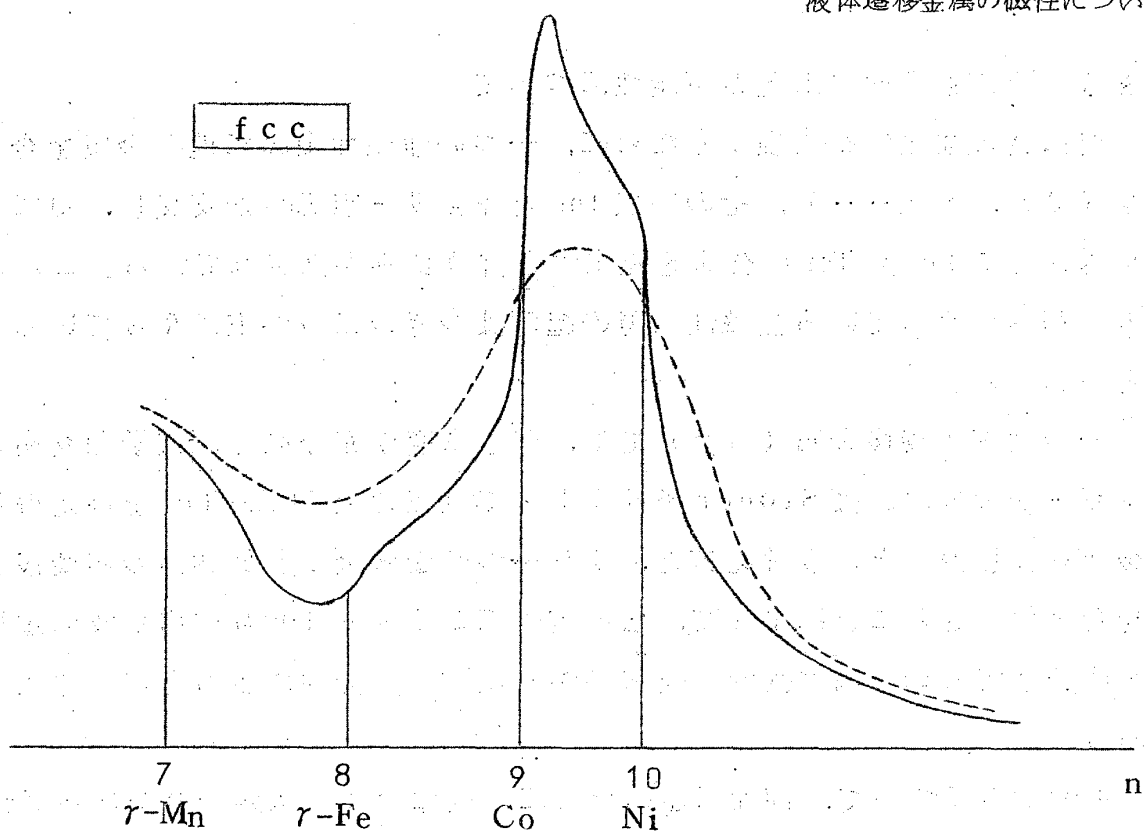
こゝで $D(E)$ はエネルギー状態密度、 J はバンド内電子の交換エネルギーである。分母の $1 - JD(E_F)$ は exchange enhancement factor であり $JD(E_F) > 1$ のときは Stoner 条件によって強磁性が出現し、 $JD(E_F) \lesssim 1$ のときは (1), (2) 式では示されないが) $\chi^{-1}(T)$ 曲線は温度の関数として高温でキュリーワイス的な直線となる。一方 $JD(E_F) \ll 1$ のときはパウリの常磁性 $\chi_p(T)$ が主になり、(2) 式で与えられるゆるやかな温度変化を示す。特にフェルミエネルギー E_F が $D(E)$ の谷にあるときは $\chi(T)$ は温度上昇につれて増加する (例, bcc Cr, fcc $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$)。

第1図(上)に示した融点における $\chi_l - \chi_s$ の値は主に(2)式の右辺の括弧外の項 $2\mu_B^2 D(E_F)$ が担っているものと考えられ、 $\chi_l - \chi_s \propto D_l(E_F)D_s(E_F)$ これは第2図に示した固体と液体の状態密度の差によるものとして説明される。即ち fcc においては固体 $D_s(E)$ の $8 < n < 9$ における谷、 $9 < n < 10$ の山はならされ正および負の $\chi_l - \chi_s$ を与える。bcc においても δ -Fe の高い $D_s(E_F)$ は低められ、一方まだ測定はないが $D_s(E_F)$ の谷に E_F をもつ Cr に対しては恐らく $\chi_l - \chi_s$ は正の値になるものと期待される。

一方 $\chi^{-1}(T)$ が直線的である $9 < n < 10$ の fcc 合金では、固体から液体になってもなお exchange enhancement 項が利き $C_l/C_s \simeq 1$ を与えるものと考えられる。

以上たいへん雑な話であるが、液体遷移金属の磁性は、固体のエネルギーバンド構造と関連をもち、固体のエネルギー状態密度がならされたものと仮定すると、定性的な説明を与えることが出来そうである。そしてそのならされ方がどの様に行われるかという問題は残される。





第 2 図

§ 3. 液体強磁性の出現の可能性について

液体金属強磁性を実現するために、一つの強磁性金属に他の金属を合金させ（2元，3元……），その融点 T_m とキュリー点 T_c が交叉し，更にそれを外挿して $T_c > T_m$ の合金を見出すと言う試みが為されている。この考え方の基盤になっている強磁性出現の起源はつぎの二つが主になっているものと思われる。

一つは液体遷移金属（合金）でも，状態密度が充分高く，電子間交換エネルギーが大きければ Stoner 条件によって融点以上の高い T_c を与え得る合金が存在し得ると言う考え方と，もう一つは遷移金属と低融点の非遷移金属を合金化させることによって，伝導電子による $s-d$ 相互作用が液体遷移金属原子間で適切に働けば液体強磁性が出現する可能性があると言う考え方である。

まず前者について，前節に述べた様に，液体金属の状態密度がならされたとすると，強磁性を出現させる為の固体の高い状態密度は液体では低められ，たとえ $J D_f(E_F) > 1$ であっても固体よりは強磁性が出現しにくくなる。したがって固体からの外挿で $T_c > T_m$ になる様な合金組成においても，液体では T_c 更に低温側に下り，外挿は成り立たなく，よほどの好条件に恵まれないう限り $T_c > T_m$ は期待出来ないものと思われる。また超高圧力下において融点の低下をもたらし得たとしても，バンドの中は広がり状態密度は低くなり，強磁性は出現しにくくなることが予想される。

つぎに後者について，強磁性が出現するためにはまず局在モーメントが現われる条件（Anderson-Wolf）が必要であるが，一般に価数の多い低融点をもつ金属では局在磁性が出にくいことが知られている。若し局在磁気能率を持ち得たにしても， T_c の大きさを決めるためには，固体では結晶特有のフェルミ面の形が大きな役割りを果している。normal metal の電子は液体になるとより自由電子的な丸いフェルミ面を持つことが知られている。筆者等³⁾の自由電子模型を用いたいくつかの固体結晶（bcc, fcc, sc）に対する $s-d$ 格子和の結果と，intra atomic $s-d$ 交換相互作用 J_{sd} を電気抵抗のスピンの不規則散乱から見積った値を用いて， T_c の大きさを評価すると，自由電子数・結晶構造にもよるが，せいぜい $10^\circ\text{K} \sim 100^\circ\text{K}$ 以下の値

しかとり得ない。したがって $s-d$ 相互作用にもとづく液体強磁性の出現の可能性も望み薄である。更に Mott の液体金属の微結晶模型にもとずいても、数～数十原子からなる系の強磁性出現に関する統計力学的な立場からも、その出現を妨げるものと考えられる。

以上の論拠から液体強磁性の出現の可能性は非常に悲観的であると言わざるを得ない。

§ 4. おわりに

以上、液体遷移金属合金の融点上下の帯磁率のデータだけから液体遷移金属の状態密度曲線のありかたを推論し、併せて液体強磁性の出現の可能性についてふれた。

この推論が或程度正しいものとする、液体遷移金属は融点直上では可成り固体構造の電子状態の特徴を温存しているものと考えられる。つまりどちらかと言えば Mott の立場に論拠をおいて、液体遷移金属は融点直上では固体金属特有な結晶配列をもつ微結晶の集団が生成消滅が繰返されているという模型を受け入れるとすると、この微結晶内の coherent な電子波が或る時間内でこの微結晶のエネルギー状態を決め、それを空間的時間的に重ね合わせたものが液体のエネルギー状態（バンド）であると考えられる。微結晶内のエネルギー状態を決める時間は微結晶の life time より短くなければならない。一方液体金属の中性子分光の実験結果から diffusion によるこの life time は $10^{-13} \sim 10^{-12}$ sec 位と見積られる。バンドの形成にあずかる coherent な電子波の速度を、遷移金属に対し $10^6 \sim 10^7$ cm/sec 程度にとると、考えられる微結晶の大きさは $10 \sim 100 \text{ \AA}$ が得られる。この微結晶には大きさの分布があるであろうが、この程度の大きさの領域内における coherent な波の原子配列による散乱を考えると、回折による Laue spot はもはや点ではなくて、領域の大きさを $(Ma)^3$ とすると、逆格子点は $\Delta \simeq 2\pi/Ma$ 程度の中をもち、したがってブリルアンゾーンもその巾程度ボケる。これは固体の状態密度曲線の山や谷や角は液体ではより滑らかにならされてしまう一因と考えられる。また tight binding 的な考え方から、液体内の縦波による密度のゆらぎは、微結晶のバンド巾のゆらぎに直接関連し

て、これも状態密度曲線をならす効果を与えるものと考えられる。

本稿では単に帯磁率のデータだけから勝手な推測をたくましくした感があるが、液体遷移金属に関しては、もっと多くの系統的な諸物性の測定が望まれ、理論の側からも、もう少し固体構造を取り入れた電子構造の解明が必要であろう。

文 献

- 1) F.Cyrot-Lackmann ; J.Physique 27 (1966) 627; Adv. in Physics 16 (1967) 401.
- 2) Y.Nakagawa ; J.Phys.Soc.Japan 11 (1956) 853. *ibid* 12 (1957) 70
G.Urbain and E. Übelacker; Adv.in Phys.16 (1967) 429
- 3) K.Adachi et al. unpublished.

稀薄及び非晶質強磁性体の理論

名大・理 金 吉 敬 人

こゝに於て此度の研究会の主題の一つとして液体状態に於いて強磁性体が存在するかどうか問題となっておったように思れるが、現在の所実験家の意見は否定的であつたように思れる。(即ち融解点がキュリー点よりも相当高い所に位置するため)。一方非晶質及びガラス状強磁性体の存在することが幾つかの物質で見出されてゐる。この方面の研究の出発点は Gubanov¹⁾ の